

0-755276

На правах рукописи



Соколов Андрей Александрович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫЕ ВЯЖУЩИЕ С
ДОБАВКАМИ МОЛОТОГО БОЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА,
РАСТВОРЫ И БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05. – «Строительные материалы и изделия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание
ученой степени кандидата
технических наук

Казань – 2006

Работа выполнена в Казанском государственном архитектурно-строительном университете

Научный руководитель -

кандидат технических наук,
доцент Н.Р. Хабибуллина

Официальные оппоненты:

советник РААСН,
доктор технических наук,
профессор В.И. Калашников

кандидат технических наук,
старший преподаватель
Бирюлева Д.К.

Ведущая организация:

Ижевский государственный
технический университет

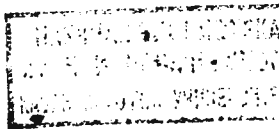
Защита состоится «20» марта 2006 года в 14-00 на заседании диссертационного совета ДМ 212.077.01 в ауд. В-209 Казанского государственного архитектурно-строительного университета по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Автореферат разослан «16» 02 2006 г.

Отзывы на автореферат диссертации в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, д.1, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, диссертационный совет ДМ 212.077.01.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДМ 212.077.01.
кандидат технических
наук, доцент



А.М. Сулейманов



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В последнее десятилетие мировое сообщество пересмотрело стратегию дальнейшего развития земной цивилизации, выдвинув взамен доминировавшего направления безграничного «научно-технического прогресса» стратегию «устойчивого развития», основные критерии которой – ограничение потребления природных ресурсов, энергосбережение, защита окружающей среды. Эти же критерии являются базовыми и в стратегии развития строительного комплекса. Эти условия диктуют необходимость разработки вяжущих, производство которых по сравнению с производством портландцементов характеризуется меньшими потреблением энергетических и природных сырьевых ресурсов и объемами вредных выбросов в атмосферу. Одной из разновидностей таковых являются шлакощелочные вяжущие (ШЩВ), при производстве которых используются самые многотоннажные отходы промышленности, засоряющие и отравляющие окружающую среду. Их эффективность была доказана отечественными исследователями в период 70-х-90-х годов прошлого столетия школами Глуховского В.Д., НИИЖБ и другими. Осваивалось производство ШЩВ и бетонов (ШЩБ) на их основе в различных городах бывшего СССР. К середине 90-х годов по ряду причин – отсутствие дефицита цемента, дефицита щелочных затворителей, повышенное высолообразование ШЩБ – их производство снизилось, а затем прекратилось. Резко снизились объемы разработок и исследований ШЩВ и бетонов на их основе. Повышающиеся в последнее время требования по ресурсо- и энергосбережению, охране окружающей среды в строительной отрасли, в том числе в производстве вяжущих и бетонов, делают актуальными наращивание исследований по разработке ШЩВ и ШЩБ и развитие их производства. В последние 20 лет в нашей стране и за рубежом получили развитие разработки и производство композиционных минеральных вяжущих веществ – цементных, гипсовых, известковых и магнезиальных. Очевидно, что дальнейшее развитие науки и практики ШЩВ также должно идти в направлении разработок композиционных шлакощелочных вяжущих (КШЩВ).

Анализ известных разработок показал возможность совмещения шлака в составе вяжущего с минеральными добавками алюмосиликатного состава природного и техногенного происхождения (золы, природные и дегидратированные глины, цеолиты и т.д.), которое обуславливает широкие перспективы получения различных видов КШЩВ. Производство КШЩВ особенно актуально для регионов, не имеющих собственного производства портландцемента, к которым относятся республики Татарстан, Чувашия, Удмуртия и некоторые области Российской Федерации. При их производстве является целесообразным использование в качестве минеральных добавок отходов строительной отрасли, утилизация которых становится все более актуальной задачей.

Одной из разновидностей многотоннажных отходов строительной отрасли является бой керамического кирпича, образующийся на кирпичных заводах и при сносе зданий.

Учет положительного опыта введения добавок необожженной и дегидратированной глины в ШЩВ, химического и минерального состава керамического кирпича явились основой выдвинутой в работе гипотезы о эффективности добавок молотого боя керамического кирпича (БКК) при получении композиционных шлакощелочных вяжущих.

Цель работы. Разработка составов композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками молотого боя керамического кирпича, растворов и бетонов на их основе и исследование их свойств.

Задачи исследований.

1. Установление зависимости свойств шлакощелочных вяжущих от удельной поверхности и гранулометрического состава шлаков Челябинского и Орско-Халиловского металлургических комбинатов.

2. Исследование влияния добавок молотого боя керамического кирпича на свойства композиционного ШЩВ, свойства и структуру шлакощелочного камня, раствора и бетона на его основе.

3. Определение оптимального содержания добавок кирпичного боя и способа совмещения компонентов в составе композиционного шлакощелочного вяжущего.

4. Разработка рациональных составов бездобавочных и с добавками молотого боя керамического кирпича шлакощелочных вяжущих и бетонов на их основе.

5. Разработка проекта технических условий на композиционные шлакощелочные вяжущие с добавками молотого боя керамического кирпича.

Научная новизна работы.

1. На основе выявленных закономерностей и установленных зависимостей свойств вяжущих, растворов и бетонов от вида и удельной поверхности молотых гранулированных доменных шлаков Челябинского и Орско-Халиловского металлургических комбинатов, вида затворителей и содержания молотого боя керамического кирпича разработаны нормально-, быстро- и особобыстротвердеющие композиционные шлакощелочные вяжущие марок до М1200 и бетоны на их основе классов по прочности до В80, по морозостойкости до F800 и по водонепроницаемости до W25.

2. Установлены закономерности и зависимости изменения нормальной густоты и сроков схватывания шлакощелочных вяжущих с добавками молотого боя керамического кирпича, а также средней плотности, водопоглощения, прочности и кинетики твердения камня, растворов, водонепроницаемость и морозостойкость бетонов на их основе от тонкости помола вяжущего, вида шлака и щелочного затворителя.

3. Показано, что введение добавок молотого боя керамического кирпича приводит к повышению степени гидратации и образованию более плотной и однородной тонкозернистой структуры и повышению прочности камня шлакощелочного вяжущего.

4. Установлены зависимости гранулометрического состава и содержания поверхностных зарядовых центров алюмосиликатной составляющих на прочность и сроки схватывания камня шлакощелочных вяжущих.

Практическая значимость:

- разработаны рациональные составы бездобавочных и композиционных с добавками молотого боя керамического кирпича нормально-, быстро- и особобыстротвердеющих шлакощелочных вяжущих марок от М400 до М1200 и бетонов классов от В20 до В80;
- разработан проект технических условий на композиционные шлакощелочные вяжущие с добавками молотого боя керамического кирпича.

Апробация работы. Результаты проведенных исследований докладывались: на 55-57 Республиканских научно-технических конференциях (Казань - 2003-2005); на 5 Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов “Наука. Инновации. Бизнес” (Казань – 2005). Результаты проведенных исследований опубликованы в сборниках трудов: 55-57 Республиканских научно-технических конференций (Казань - 2003-2005); Всероссийской научно-технической конференции “Актуальные вопросы строительства” (Саранск - 2003); V Международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии” (Тула -2004); IIIV академических чтений РААСН «Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения» (Самара-2004); Международной научно-практической Интернет – конференции “Проблемы и достижения строительного материаловедения” (Белгород – 2005); 5 Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов “Наука. Инновации. Бизнес” (Казань – 2005); II Всероссийской (Международной) конференции по бетону и железобетону “Бетон и железобетон – пути развития” (Москва – 2005); в Вестнике отделения строительных наук (Нижний Новгород. – 2004); в журнале Строительные материалы, (Москва - 2005, №3, №8).

Публикации. По результатам работы опубликовано 13 статей и тезисов докладов, поданы 2 заявки на выдачу патента.

Работа выполнена в соответствии с планами фундаментальных и прикладных исследований отделения строительных наук РААСН, награждена дипломом как лучшая инновационная идея первого республиканского конкурса “50 лучших инновационных идей Республики Татарстан”.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из 5 глав, приложений и списка литературы, включающей 186 наименования. Основная часть работы изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 42 таблицы.

Автор выражает благодарность за постоянное внимание и консультации члену корреспонденту РААСН, профессору Рахимову Равилю Зуфаровичу.

На защиту выносятся:

- разработанные составы рядовых, высокопрочных, нормально-, быстро- и особобыстротвердеющих бездобавочных и композиционных шлакощелочных вяжущих, растворов и бетонов с добавками молотого боя керамического кирпича с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе нейтральных и кислых шлаков соответственно Орско-Халиловского и

Челябинского металлургических комбинатов.

– результаты исследований взаимосвязи удельной поверхности, гранулометрического состава и свойств шлакощелочных и композиционных шлакощелочных вяжущих;

– результаты исследований влияния добавок молотого боя керамического кирпича на свойства и структуру композиционных шлакощелочных вяжущих и бетонов на их основе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрывается актуальность и обосновывается необходимость проведения исследований по получению композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками молотого боя керамического кирпича, растворов и бетонов на их основе. Изложена новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ состояния разработок по получению, применению и исследованию свойств КШЩВ и бетонов на их основе.

Широкие исследования в части теоретических основ получения, модификации, изучения свойств, разработок технологии, составов, рекомендаций и технических условий по производству и применению ШЩВ и ШЩБ выполнены Гелеверой А.Г., Глуховским В.Д., Гончаровым Н.Н., Гоцом В.И., Жуковым Р.С., Иващенко Ю.Г., Ильиным В.П., Кривенко П.В., Комоховым П.Г., Кононовым В.П., Македоном Н.Л., Матвиенко В.А., Мирзаяевым Г.В., Мироненко А.В., Мухаметгалеевой С.П., Нестеровым В.Ю., Пашковым И.А., Петровой Т.М., Ракшой В.А., Романенко И.И., Ростовской Г.С., Рябовым Г.Г., Сикорским О.Н., Тимковичом В.Ю., Ямалдиновой Л.Ф. и другими. На основе этих исследований получены ШЩВ и бетоны на их основе с высокими физико-механическими и технико-экономическими показателями, имеющие широкую область применения.

Существенным резервом повышения физико-механических свойств ШЩВ является изменение удельной поверхности и гранулометрического состава алюмосиликатной составляющей. Проведенный анализ показал различия во мнениях относительно предельных значений удельной поверхности шлаков. А влияние гранулометрического состава молотых шлаков на свойства ШЩВ и бетонов на их основе практически не рассматривалось.

Эффективным способом регулирования свойств ШЩВ является их модификация минеральными добавками природного и техногенного происхождения. Исследованиям КШЩВ с минеральными добавками посвящены работы Кривенко П.В., Пляшечниковой Т.В., Скурчинской Ж.В., Пушкаревой Е.К., Чурсина С.И., Чирковой В.В., Руновой Р.Ф., Королева В.А., Калашникова В.И., Хвастунова В.Л. и др. Введение различных добавок минерального происхождения (природные и обожженные глины, стекла, интрузивные и эффузивные горные породы и отходы производства, а также спеки и клинкерные вещества) позволяет наряду с получением КШЩВ с

комплексом заданных свойств, расширить сырьевую базу и решать экологические проблемы.

В число эффективных модификаторов ШЩВ входят глинистые, позволяющие повышать прочность и другие эксплуатационные характеристики. Показана эффективность добавки в ШЩВ необожженной глины до 15% и дегидратированной глины до 20%. Вместе с тем в известной литературе не выявлены исследования влияния на свойства ШЩВ добавок частично или полностью спеченного глинистого сырья. Однако химический, минеральный и фазовый состав обожженного до частичного спекания глинистого сырья позволяет выдвинуть предположение о эффективности добавок молотого боя керамического кирпича при получении КШЩВ.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, принятых при исследованиях, и примененных методов исследований.

В работе использовались: нейтральные и кислые гранулированные шлаки соответственно Орско-Халиловского (ОХМК) и Челябинского (ЧМКУ) металлургических комбинатов; жидкое стекло и сода, соответствующие ГОСТ 13078-81 и ГОСТ 5100-85; бой керамического кирпича АО «Казанский КСМ» и ОАО «Арский кирпичный завод» и кирпичей, полученных при разборке кирпичных стен двух различных снесенных зданий.

Химический состав шлака ОХМК (в % по массе): SiO_2 – 39,30-40,02; CaO – 40,00-42,02; Al_2O_3 – 8,22-10,40; MgO – 6,22-7,60; $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 1,00-1,10; MnO – 0,36-0,47; P_2O_5 – 0,01-0,04; SO_3 – 0,46-0,53. Mo = 0,958-1,001; Ma = 0,205-0,265; Kk = 1,399-1,466. Минеральный состав представлен минералом группы окерманита-геленита в количестве 8-10% и рентгеноаморфным веществом – 92-90 %.

Химический состав шлака ЧМК (в % по массе): SiO_2 – 36,51-37,49; CaO – 34,60-36,22; Al_2O_3 – 11,58-12,50; MgO – 8,61-9,12; $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 1,59-1,70; MnO – 0,50-0,61; P_2O_5 – 0,01-0,03; SO_3 – 1,82-2,00. Mo = 0,892-0,914; Ma = 0,309-0,342; Kk = 1,436-1,445. Минеральный состав представлен минералом группы окерманита-геленита в количестве 3-5% и стеклофазой – 97-95 %.

Принятые при исследованиях керамические кирпичи имели химические составы в которых содержание оксидов находилось в пределах (в % по массе): SiO_2 – 72,83-77,52; CaO – 1,67-2,89; Al_2O_3 – 9,27-12,94; Fe_2O_3 – 3,9-5,73; MgO – 1,17-1,70; $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 1,93-3,12; MnO – 0,06-0,09; SO_3 – 0,07-0,12. Минеральный состав их представлен кварцем – 42-74%, полевыми шпатами – 10-19%, гематитом – 2-6%, кристобалитом – 1-6%, в небольшом количестве присутствует рентгеноаморфное вещество.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния на основные свойства и структуру шлакощелочного камня: вида, тонкости помола и гранулометрического состава шлаков; вида затворителя; содержания и способа введения добавок молотого боя керамического кирпича различного химического и минерального состава.

В начале исследований было изучено влияние способа введения молотого БКК – при совместном и раздельном помоле со шлаком на предел прочности камня вяжущего при сжатии. Исследования проводились при тонкости помола

шлака ОХМК без добавки и с добавками БКК до 300 м²/кг и затворении водными растворами жидкого стекла и соды.

На рис. 1 представлены данные этих испытаний для вяжущих, затворенных раствором жидкого стекла.

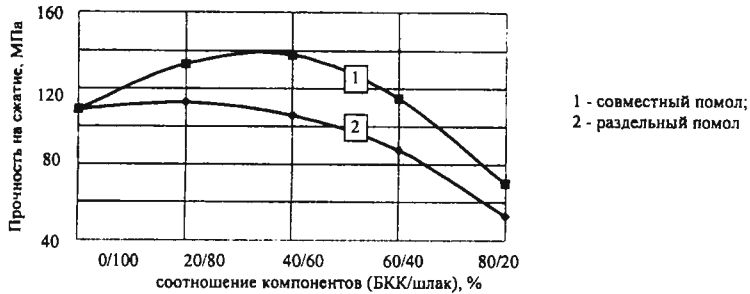


Рис. 1. Влияние способа помола компонентов шлакощелочного вяжущего на прочность камня

Данные рис. 1 показывают, что совместный помол шлака с добавками БКК является более эффективным. Прочность при сжатии камня полученных вяжущих на основе шлака ОХМК по сравнению с бездобавочным (при затворении тех и других жидким стеклом плотностью 1,3 г/см³) оказалась при содержании молотого БКК: 30% - более чем на 20%, со 108 у бездобавочного до 135 МПа, 60% - на уровне бездобавочного, 80% - равной 70 МПа. Аналогичная зависимость изменения прочности при сжатии от содержания молотого БКК установлена и для вяжущих, затворенных раствором соды, однако при меньших показателях прочности: у бездобавочного – 61,5 МПа; с добавками молотого БКК 30%, 60% и 80% соответственно 78,7; 65,5 и 40,2 МПа

Для установления оптимального соотношения между количеством добавки молотого БКК в КШЩВ на основе шлака ОХМК при затворении раствором жидкого стекла и удельной поверхностью вяжущего, обеспечивающих максимальную прочность, проведен эксперимент по методу рототабельного центрального композиционного планирования с двумя факторами – содержание молотого БКК и удельная поверхность вяжущего, в результате которого получена математическая модель:

- прочность на сжатие шлакощелочного камня ($R_{сж}$);

$$R_{сж} \text{ (МПа)} = 6,5284 + 4,0626X_1 + 0,2189X_2 - 0,0553X_1X_2 - 0,0011X_1^2 - 0,00014X_2^2;$$

где: X_1 - содержание добавки молотого БКК, %;

X_2 - удельная поверхность КШЩВ, м²/кг

По полученному регрессионному уравнению была построена номограмма (рис. 2, из которой видно, что наибольшие значения прочности соответствуют составу с содержанием добавки молотого БКК в количестве 28 - 33 % от массы шлака и удельной поверхности КШЩВ 600 - 700 м²/кг.

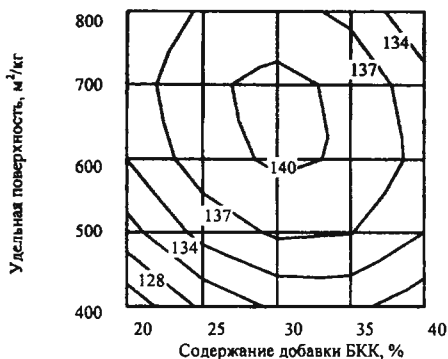


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие ШЩК (МПа) от содержания добавки молотого БКК и удельной поверхности КШЩВ

Исследования влияния добавок молотого БКК принятых при исследованиях кирпичей на свойства КШЩВ показали, что отличия их по химическому и минеральному составам несущественно влияют на уровень и закономерности изменения свойств КШЩВ от содержания молотого БКК независимо от вида затворителя.

В работе приняты известные и новые обозначения разработанных ШЩВ: известные ШЩВ0 – вяжущие без добавок; ШЩВ2 – вяжущие с добавкой 2% портландцементного клинкера; новые – ШЩВ0Д30, ШЩВ0Д60, ШЩВ0Д80 – композиционные вяжущие без добавки клинкера с добавками молотого БКК соответственно 30, 60, 80%, ШЩВ4Д30 – композиционные вяжущие с содержанием молотой минеральной добавки 30% и клинкера 4%.

В связи с тем, что наиболее высокие показатели прочности КШЩВ достигаются при добавке 30% молотого БКК дальнейшие исследования свойств композиционного шлакощелочного вяжущего, растворов и бетонов проводились с использованием ШЩВ0Д30.

Установлены зависимости изменения свойств ШЩВ0 и ШЩВ0Д30 от удельной поверхности в диапазоне 300-900 м²/кг.

Нормальная густота и сроки схватывания изменяются по прямопропорциональной зависимости от тонкости помола шлаков без добавки и с добавкой. Нормальная густота ШЩВ0 увеличивается с 25-26% до 31-33%, а ШЩВ0Д30 – с 26-27% до 33-35%. Сроки схватывания сокращаются, причем у ШЩВ0Д30 по сравнению с ШЩВ0 в большей степени, что, вероятно, связано с наличием аморфного кремнезема и полевых шпатов в составе БКК, способствующих ускорению структурообразования. При использовании жидкого стекла в ШЩВ и КШЩВ сроки схватывания не удовлетворяет нормативным требованиям. Введение от 0,5 до 9 % тетрабората натрия обеспечивает получение ШЩВ и КШЩВ с удлинёнными сроками схватывания, удовлетворяющими нормативным требованиям.

Исследования влияния удельной поверхности ШЩВ0 и ШЩВ0Д30 (на шлаке ОХМК) на прочность, среднюю плотность и водопоглощение камня после ТВО и 28 суток нормально-влажностного твердения, изготовленных с использованием жидкого стекла, показали, что зависимости этих свойств вяжущих от тонкости помола имеют экстремальный характер с максимальными значениями при удельной поверхности 600 м²/кг (рис.3 и 4). Аналогичные характер изменения прочности, средней плотности и водопоглощения имеют ШЩВ и КШЩВ на основе шлака ОХМК и соды, а также на шлаке ЧМК с применением жидкого стекла или соды.

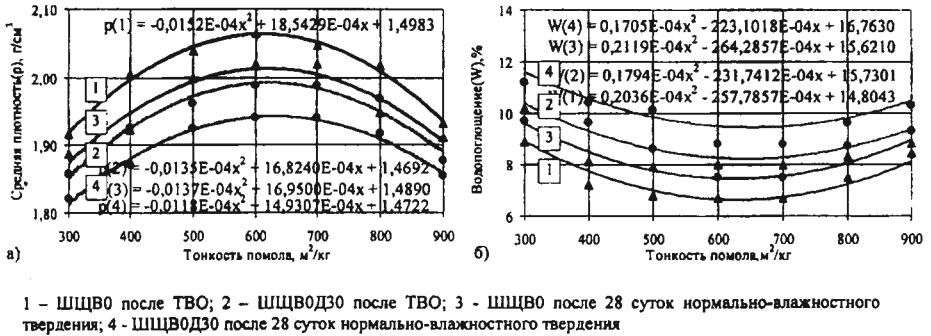


Рис. 3. Влияние удельной поверхности шлака ОХМК на свойства ШЩК, изготовленного на водном р-ре жидкого стекла $\rho=1,3$ г/см³, $M_c=1,5$: а) средняя плотность; б) водопоглощение.

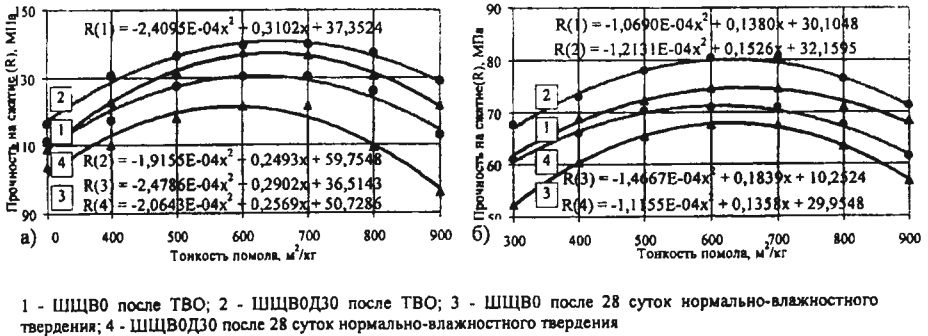
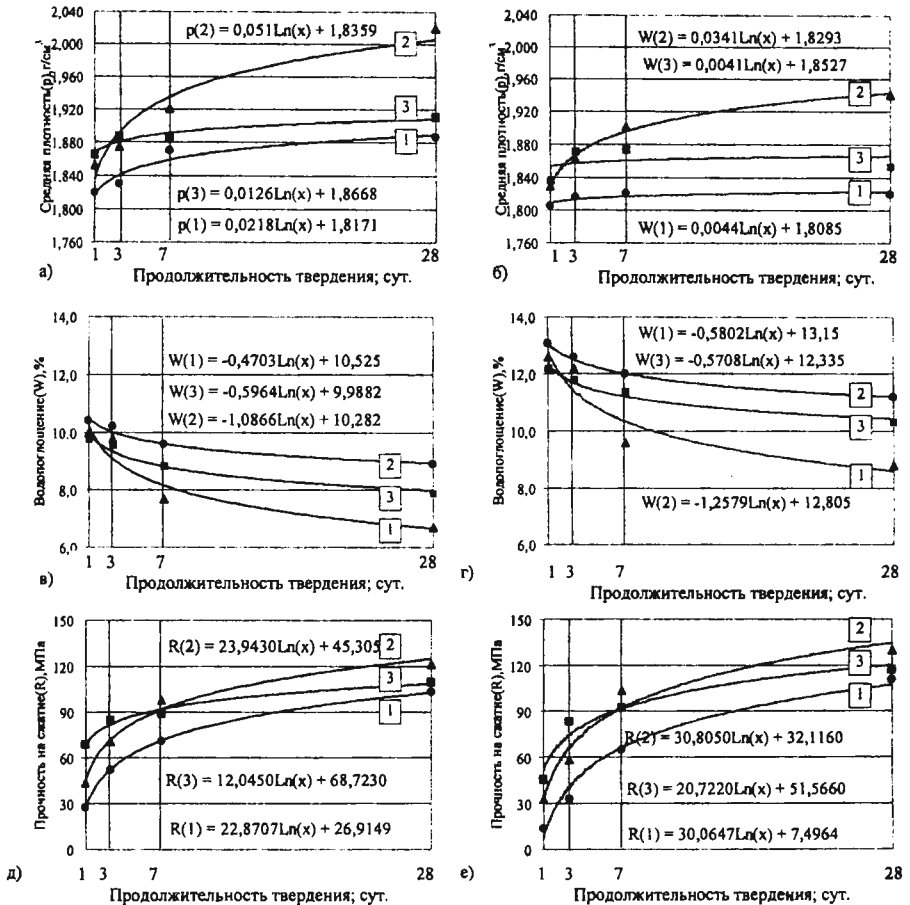


Рис. 4. Влияние удельной поверхности шлака ОХМК на прочность ШЩК, изготовленного на водном р-ре: а) жидкого стекла $\rho=1,3$ г/см³, $M_c=1,5$; б) соды $\rho=1,15$ г/см³.

На рис. 5 приведены данные исследований влияния удельной поверхности ШЩВ0 и ШЩВ0Д30 на прочность, среднюю плотность и водопоглощение камня,

изготовленных с использованием шлака ОХМК и жидкого стекла в зависимости от продолжительности твердения.



а, в, д) ШЩВ0; б, г, е) ШЩВ0Д30

Рис. 5. Зависимости изменения прочности на сжатие, средней плотности и водопоглощения ШЩК, изготовленного с использованием шлака ОХМК и жидкого стекла от продолжительности твердения.

Изменения указанных свойств камня вяжущих ШЩВ0 и ШЩВ0Д30 описываются полулогарифмической зависимостью. С увеличением удельной поверхности возрастает прочность, средняя плотность и снижается водопоглощение. Наилучшими показателями по прочности, средней плотности

и водопоглощению обладает ШЩК в 1 и 3 суточном возрасте при 900 м²/кг, в 28 суточном возрасте при 600 м²/кг. Аналогичным образом изменяется прочность, средняя плотность и водопоглощение ШЩК на основе шлака ОХМК и соды, шлака ЧМК с применением жидкого стекла или соды.

Согласно результатам проведенных исследований, замена 30 % шлака добавкой молотого БКК, независимо от природы щелочного компонента, в начальный период твердения (до 7 суток) снижает интенсивность набора прочности, однако, в дальнейшем значения прочности сравниваются с бездобавочными и к 28 суткам превышают прочность бездобавочного состава до 17,0 % при использовании шлака ОХМК и до 13,0% при использовании шлака ЧМК в зависимости от вида щелочного компонента.

Приведенные результаты позволили определить следующие величины оптимальной удельной поверхности ШЩВ0 и ШЩВ0Д30 для получения рядовых видов – 300-350 м²/кг, высокопрочных и быстротвердеющих - 600-700 м²/кг, особобыстротвердеющих – 850-900 м²/кг.

Оптимальные значения удельной поверхности вяжущих с различной скоростью твердения связаны с гранулометрическим составом молотого шлака без добавки с добавкой.

Для обоснования выбора указанных значений и объяснения полученных зависимостей с помощью метода лазерной диспергации объекта исследовано изменение распределения размеров частиц шлака при увеличении удельной поверхности с 300 до 900 м²/кг.

Из рис. 6 и 7 следует, что содержание фракции менее 5 мкм шлака ОХМК и ЧМК с увеличиваем удельной поверхности. Зависимости изменения содержания фракций 5-10, 10-20 и 20-100 мкм имеют экстремальный характер.

Максимальное содержание фракции 5-10 мкм шлака ОХМК и ЧМК, содержится в пробе шлака с удельной поверхностью 600-700 м²/кг. Содержание фракции 10-20 мкм имеет наибольшее значение при удельной поверхности 500 м²/кг шлака ОХМК и ЧМК. Содержание фракций 20-100 мкм шлаков ОХМК и ЧМК уменьшается с увеличением тонкости помола и минимальное ее содержание имеется в пробах шлаков с удельной поверхностью

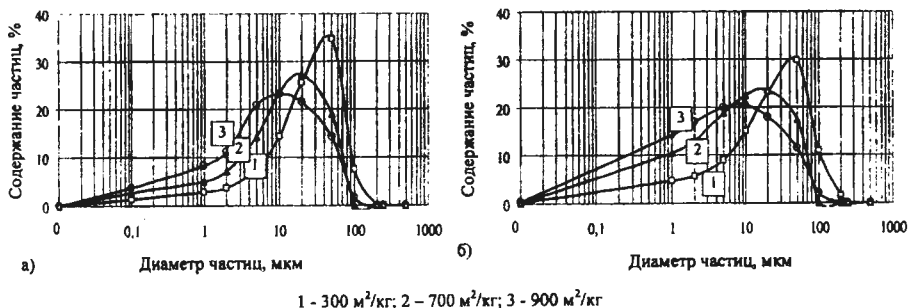


Рис. 6. Дифференциальные кривые гранулометрического состава шлаков:

а)ОХМК; б)ЧМК

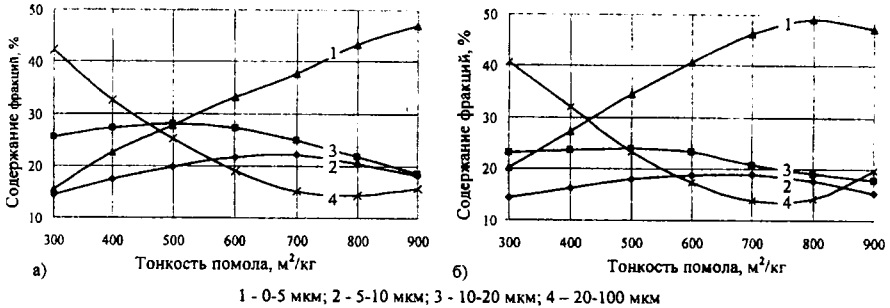


Рис. 7. Фракционный состав в зависимости от удельной поверхности шлаков: а) ОХМК; б) ЧМК.

600-700 м²/кг. При повышении удельной поверхности более 600-700 м²/кг количество этой фракции увеличивается, что, вероятно, связано с агрегированием мелких частиц, приводящем к нарушению оптимального соотношения фракций и ухудшению физико-механических характеристик ШЩК.

Из полученных результатов следует, что величине пороговой удельной поверхности, обеспечивающей получение ШЩК с наилучшими показателями по прочности, средней плотности и водопоглощения, соответствует оптимальный гранулометрический состав шлаков ОХМК и ЧМК, при котором содержание частиц размером 5-10 мкм и 20-100 мкм имеет экстремальное значение – 18,9-22,2% и 14,0-19,0% соответственно.

Скорость и глубина протекания реакций на границе раздела шлак-затворитель зависят и от количества функциональных групп (активных центров) на поверхности шлака, закономерно увеличивающегося с повышением тонкости помола шлака. Результаты количественно определения содержания поверхностно-активных центров шлаков с удельной поверхностью 600 м²/кг, проведенного методом спектрофотометрического анализа, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние удельной поверхности шлака и содержания поверхностных зарядовых центров на прочность ШЩК

Суд.	Количество зарядовых центров			Прочность на сжатие ШЩК	
	отриц. [OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ , (SiO ₄) ⁴⁻ , (AlO ₄) ⁴⁻ и др.]	положит. [Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ и др.]	общее	на соде	на жидком стекле
м ² /кг	отн. ед.	отн. ед.	отн. ед./%	МПа/%	МПа/%
300	16,0	19,0	<u>35,0</u> 100,0	<u>61,5</u> 100,0	<u>108,9</u> 100,0
700	12,6	29,5	<u>42,0</u> 120,0	<u>74,5</u> 121,0	<u>137,5</u> 126,0

Общее число поверхностных зарядовых центров увеличивается с 35 до 42 отн. ед., при этом число отрицательных уменьшается с 16,0 до 12,6 отн. ед., а положительные 19,0 до 29,5 отн. ед.

В табл. 2 представлены фракционные составы, обеспечивающие получение ШПЦК с максимальными физико-механическими характеристиками в различные сроки твердения.

Таблица 2

Фракционные составы шлаков, обеспечивающие максимальные физико-механические характеристики ШПЦК в различные сроки твердения

Продолжительность твердения (сут)	Содержание фракций (мкм) шлаков ОХМК/ЧМК (%)				
	5	5-10	10-20	20-50	50
1 и 3	46,7/47,2	18,1/15,3	18,4/17,8	15,3/17,4	1,5/2,3
7	37,3/45,6	22,2/18,9	25,0/20,9	15,1/14,0	0,4/0,6
28	32,5/40,8	21,2/18,9	27,3/23,3	19,0/17,0	0

Согласно приведенным данным, прочность, средняя плотность и водопоглощение ШПЦК в 1 и 3 суточном возрасте независимо от вида шлака и щелочного компонента в значительной степени зависят от содержания фракций менее 5 мкм, в 7 суточном - 5-10 и 10-20 мкм, 28 суточном - 10-20 и 20-50 мкм (табл. 2).

В табл. 3 представлены данные по гранулометрическому составу шлака с добавками молотого БКК.

Таблица 3

Гранулометрический состав шлака без добавки и с добавкой молотого БКК в зависимости от удельной поверхности шлака

№	Суд. шлака, м ² /кг	БКК, %	Содержание частиц в молотом шлаке, % по массе					
			<1мкм	<5мкм	<10мкм	<20мкм	<50мкм	<100мкм
1	300	-	4,24	17,87	32,30	57,81	92,52	100
2	500	30	6,27	27,24	42,88	70,08	99,53	100
3	600	60	7,48	32,18	48,98	75,30	99,44	100

Согласно данным, представленным в табл. 3, введение 30% добавки молотого БКК (состав 2) способствует увеличению содержания фракции < 1 мкм на 2,03%, фракции < 5 мкм - на 9,37%, фракции < 10 мкм - на 10,58 %, фракции < 20 мкм - на 12,27 %, фракции < 50 мкм - на 7,01% по сравнению с бездобавочным. Введение 60% добавки БКК (состав 3) приводит к

увеличению содержания фракции < 1 мкм на 3,24%, фракция < 5 мкм - на 14,31%, фракция < 10 мкм на 16,68 %, фракция < 20 мкм на 12,27 % фракция < 50 мкм - на 17,49%, по сравнению с бездобавочным. Полученный эффект, вероятно, связан с тем, что более мягкий БКК размалывается в первую очередь и оказывается измельченным более тонко по сравнению со шлаком, что подтверждается более низкой активностью ШЩВ с добавкой молотого БКК в ранние сроки твердения.

Исследования влияния добавки БКК на продолжительность помола вяжущих (табл. 4) показали, что КШЩВ отличаются от бездобавочных меньшей продолжительностью помола, а следовательно и меньшей энергоемкостью.

Таблица 4

Влияние содержания добавки БКК на время помола шлака ОХМК

Состав ШЩВ, %		Время помола, сек		
Шлак	БКК	300-350 м ² /кг	600-700 м ² /кг	850-900 м ² /кг
100	-	100	300	600
70	30	60	130	170
40	60	50	65	150
20	80	40	50	130
-	100	30	80	120

С целью установления механизма действия молотого БКК в составе КШЩВ приведены исследования минерального и фазового состава, микроструктуры ШЩК на основе бездобавочного и с добавкой вяжущих. Исследования проводились на образцах ШЩК полученных затворением вяжущих на основе шлака ОХМК раствором соды. РФА образцов ШЩК, подвергнутых ТВО в течении 500 ч показали, что значительная часть продуктов твердения представлена рентгеноаморфной фазой, а новообразованиями камня является кальцит и тоберморит. Это объясняется тем, что при затворении ШЩВ содой начальный этап взаимодействия компонентов на уровне катионнообменных процессов сопровождается образованием кристаллического кальцита, а затем уже образующийся едкий натр растворяет стеклофазу шлака и процесс завершается возникновением щелочного гидроалюмосиликатного геля и субмикрокристаллических гидросиликатов кальция на более поздних этапах.

Результаты электронномикроскопических исследований показывают, что в присутствии добавки молотого БКК формируется более тонкозернистая, однородная и плотная структура искусственного ШЩК (рис.8).

С одной стороны, как показано Глуховским В.Д., морфологические гидратные соединения или безводные минералы, такие как полевые шпаты, ускоряют выделение вторичных фаз (щелочных и щелочноземельных гидроалюмосиликатов), образующихся преимущественно в поровом пространстве и, заполняя его, способствуют возникновению прочных

кристаллизационных контактов с первичными фазами, обуславливая формирование более однородной и плотной структуры ШЩК. Вместе с этим, вероятно, при гетерогенном зарождении новообразований в присутствии крентов, в данном случае – добавок молотого БКК, понижается энергия кристаллизации и размер зерен новообразованной фазы уменьшается. При этом тонкозернистая структура модифицированного искусственного камня, обеспечивающая гашение внутренних напряжений при структурообразовании и более высокую устойчивость к взаимодействию внешних напряжений, предопределяет более высокую прочность камня на КШЩВ по сравнению с контрольным составом.

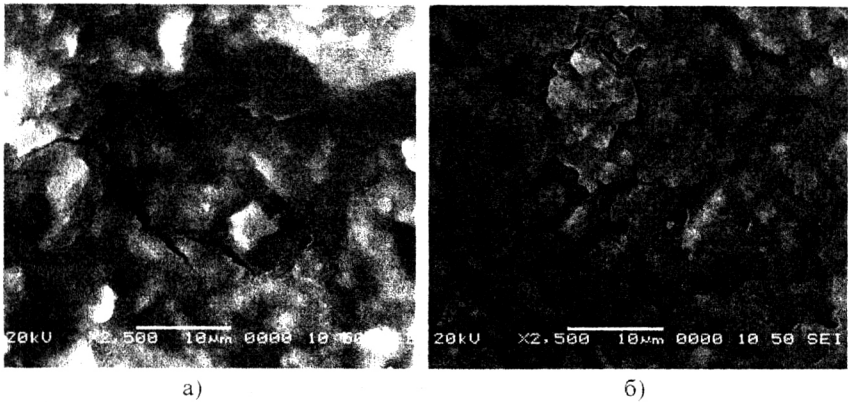


Рис. 8. Данные электронномикроскопического анализа образцов, содержащих:
а) 100 % гранулированного доменного шлака;
б) 70 % гранулированного доменного шлака и 30 % молотого БКК.

На основе результатов приведенных в главе 3 исследований разработаны рядовые, высокопрочные, нормально-, быстро- и особобыстротвердеющие составы бездобавочных и с 30% добавками молотого БКК ШЩВ на основе нейтрального и кислого шлаков Орско-Халиловского и Челябинского металлургических комбинатов, с использованием в качестве затворителей водных растворов соды и жидкого стекла.

В четвертой главе представлены результаты исследований свойств шлакощелочных растворов в зависимости от вида шлака, тонкости помола вяжущего, вида затворителя и содержания добавок молотого боя керамического кирпича.

Изменения прочности, средней плотности и водопоглощения шлакощелочного раствора в зависимости от тонкости помола ШЩВ0 и ШЩВ0Д30 в диапазоне от 300 до 900 м²/кг, вида шлака, затворителя и условий

твердения описывается зависимостями, подобным описывающим изменения свойств ШЩК.

На основании выявленных закономерностей и установленных зависимостей изменения свойств строительных растворов от тонкости помола шлака бездобавочного и с добавкой молотого БКК шлакощелочного вяжущего, вида шлака, щелочного компонента, условий и продолжительности твердения разработаны рациональные составы шлакощелочных растворов: рядовые с марками менее М500; высокопрочные с марками от М500 до М1200, особобыстротвердеющие с марками в 1 суточном возрасте от М100 до М500, 3 суточном - от М300 до М700.

В пятой главе приведены результаты исследований средней плотности, водопоглощения, прочности морозостойкости и водонепроницаемости ШЩБ в зависимости от вида шлака, тонкости помола вяжущего, вида затворителя и содержания добавок молотого БКК.

Исследования влияния удельной поверхности ШЩВ0 и ШЩВ0Д30 в диапазоне 300-900 м²/кг, вида шлака, щелочного компонента, условий и продолжительности твердения на прочность, среднюю плотность и водопоглощение ШЩБ показали, что изменения этих показателей характеризуются аналогичными закономерностями их изменения у ШЩК и ШЩР.

Результаты исследований влияния удельной поверхности шлаков ОХМК и ЧМК с 30 % добавкой БКК и без нее в диапазоне 300-900 м²/кг показали возможность получения ШЩБ при использовании в качестве щелочного компонента водного раствора жидкого стекла с прочностью до М1100, морозостойкостью F800-F500, водонепроницаемостью W25-W15; при использовании соды – F600-F400 и W15-W10.

Содержащийся в составе БКК аморфный кремнезем и глинозем взаимодействует с щелочами с образованием водостойких продуктов. В результате проведенных исследований с помощью спектрофотометрического анализа выявлено положительное влияние добавок молотого боя керамического кирпича на уровень высолообразования КШЩВ. В присутствии добавки молотого БКК содержание свободной щелочи снижается на 18,1 % по сравнению с бездобавочным.

В результате проведенных исследований разработаны рациональные составы рядовых, высокопрочных и особобыстротвердеющих бездобавочных и с добавками молотого боя керамического кирпича ШЩБ классов по прочности от В20 до В80, марок по морозостойкости от F300 до F800 и по водонепроницаемости W10-W25 (табл.5).

Разработаны технические условия на КШЩВ с добавками молотого БКК, рассчитана экономическая эффективность разработанных вяжущих.

Таблица 5

Составы шлакощелочных бетонов

Вид	№	Состав					Суд	Класс бетона	F	W	Прочность ШЩБ (МПа) в зависимости от продолжительности и условий твердения							
		Затворитель		содержание							1 сут	3 сут	28 сут	тво				
		Вид	V, л/м³	вид	шлак	БКК												
В	*	жидкое стекло ρ=1,3 г/см³ Mc=1,5	120	ОХМК	100	-	300-	B50	800	25	15,0	M100	34,6	M300	74,1	M700	75,8	M700
В	1		125		70	30	350	B55	600	20	-	0	12,1	M100	82,1	M800	85,3	M800
О	2		125		100	-	600-	B70	600	20	26,2	M200	56,1	M500	96,2	M900	102,1	M1000
В	3		130		70	30	700	B80	500	15	20,0	M200	38,1	M300	106,1	M1000	112,2	M1100
О	4		130		100	-	850-	B55	500	15	43,4	M400	60,8	M600	81,4	M800	80,6	M800
О	5		135		70	30	900	B60	400	15	38,6	M400	54,2	M500	88,9	M800	92,1	M900
Р	**	сода ρ=1,15 г/см³	110		100	-	300-	B20	600	20	-	0	-	0	32,8	M300	34,1	M300
Р	6		115		70	30	350	B20	500	15	-	0	-	0	39,7	M300	39,2	M300
Б	7		115		100	-	600-	B25	500	15	11,4	M100	20,3	M200	42,5	M400	44,6	M400
Б	8		120		70	30	700	B30	400	10	-	0	16,2	M100	50,4	M500	50,6	M500
О	9		120		100	-	850-	B20	400	10	26,5	M200	34,3	M300	34,2	M300	38,3	M300
Б	10	жидкое стекло ρ=1,3 г/см³ Mc=1,5	125	ЧМК	70	30	900	B25	300	10	18,5	M100	31,5	M300	42,1	M400	41,3	M400
В	***		125		100	-	300-	B40	800	25	-	0	28,2	M200	68,2	M600	69,1	M600
В	11		130		70	30	350	B55	600	20	-	0	10,0	M100	75,2	M700	78,6	M800
В	12		130		100	-	600-	B60	600	20	13,9	M100	34,1	M300	87,7	M800	92,5	M900
В	13		135		70	30	700	B70	500	15	12,2	M100	29,8	M200	96,3	M900	103,4	M1000
О	14	сода ρ=1,15 г/см³	135		100	-	850-	B50	500	15	38,2	M300	52,5	M500	73,0	M700	74,8	M700
О	15		140		70	30	900	B60	400	15	34,2	M300	48,2	M400	82,5	M800	85,1	M900
Р	****	сода ρ=1,15 г/см³	115		100	-	300-	B20	600	20	-	0	-	0	31,4	M300	35,6	M300
Р	16		120		70	30	350	B20	500	15	-	0	-	0	39,8	M300	39,4	M300
Р	17		120		100	-	600-	B25	500	15	-	0	13,5	M100	42,4	M400	46,3	M400
В	18		125		70	30	700	B30	400	10	-	0	10,2	M100	50,1	M500	50,3	M500
Б	19		125		100	-	850-	B20	400	10	12,6	M100	20,2	M200	34,5	M300	39,4	M300
Б	20		130		70	30	900	B25	300	10	-	0	21,2	M200	42,3	M400	41,6	M400

Примечание: 1) состав бетонной смеси: Шлак : Песок : Щебень=1 : 1,15 : 3,4;

2) вид бетона: "Р" - рядовой; "В"- высокопрочный; "Б"- быстротвердеющий; "О"- особобыстротвердеющий.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На основе выявленных закономерностей и установленных зависимостей свойств вяжущих, растворов и бетонов от вида и удельной поверхности молотых гранулированных доменных шлаков Челябинского и Орско-Халиловского металлургических комбинатов, вида затворителей и содержания молотого боя керамического кирпича разработаны нормально-быстро- и особобыстротвердеющие композиционные шлакощелочные вяжущие марок до 1200 и бетоны на их основе классов по прочности до В80, по морозостойкости до F800 и по водонепроницаемости до W25.

3. Показано, что введение добавок молотого боя керамического кирпича до 30 % позволяет повысить прочность шлакощелочных вяжущих до 30-32 %, а до 60 % - равнопрочные с бездобавочными составами.

4. Установлены зависимости гранулометрического состава и содержания поверхностных зарядовых центров шлака от тонкости его помола.

5. Показано, что введение 30% добавок молотого боя керамического кирпича приводит к повышению степени гидратации и образованию более плотной и однородной тонкозернистой структурой.

6. Показано, что продолжительность помола до $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками 30%, 60% и 80% молотого боя керамического кирпича соответственно в 1,3 раза больше, 1,5 и 2 раза меньше, чем продолжительность помола бездобавочного до удельной поверхности $300 \text{ м}^2/\text{кг}$.

7. Выявлено, что бетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками молотого боя керамического кирпича имеют пониженный уровень высокообразования по сравнению с бетонами на бездобавочном шлакощелочном вяжущем.

8. Разработан проект технических условий на композиционные шлакощелочные вяжущие с добавками молотого боя керамического кирпича.

9. Расчетная стоимость композиционного шлакощелочного вяжущего ниже стоимости портландцемента от 30 % до 3 раз в зависимости от марки вяжущего и вида затворителя.

Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:

1. Соколов А.А., Хабибуллина Н. Р. Разработка шлакощелочных вяжущих на основе доменного шлака Орско-Халиловского металлургического комбината. // Сб. науч. тр. асп. 55-й республиканской научно-технической конференции. – Казань. –КГАСА. -2003. –с.78-83.

2. Соколов А. А., Хабибуллина Н. Р., Рахимов Р. З. Шлакощелочные вяжущие и бетоны в строительстве // Актуальные вопросы строительства. Вторые Соломатовские чтения: Материалы Всерос. науч.-техн. конф. Мордовский государственный университет. – Саранск. -2003. –с.144-148.

3. Соколов А.А., Хабибуллина Н. Р., Рахимов Р. З. О влиянии дисперсности молотого шлака Орско-Халиловского металлургического комбината на свойства шлакощелочных вяжущих. // Вестник ВРО РААСН, выпуск 7. –Нижний Новгород, -2004. - с. 149-151.

4. Рахимов М.М., Соколов. А.А., Хабибуллина Н. Р., Рахимов Р. З. Шлакощелочные вяжущие с добавками цеолитсодержащих пород // Вестник ВРО РААСН, выпуск 7. –Нижний Новгород, -2004. - с. 145-148.

5. Соколов. А.А., Хабибуллина Н. Р., Рахимов Р. З. О влиянии вида шлака на свойства шлакощелочных вяжущих // Сб. мат. V Международной науч.-тех. конф. “Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии”. –Тула. - 2004. -с.76-77.

6. Соколов А.А., Хабибуллина Н. Р. Влияние дисперсности молотого доменного шлака на свойства шлакощелочных вяжущих. // Сб. науч. тр. асп. 56-й республиканской научно-технической конференции. –Казань. –КГАСА. -2004. – с.116-121.

7. Соколов А. А., Хабибуллина Н. Р., Рахимов Р. З Шлакощелочные вяжущие на основе отхода травления алюминия // Вестник ВРО РААСН, выпуск 8. –Самара, -2004. - с. 345-348.

8. Рахимов Р. З., Гатауллин Р.Ф., Хабибуллина Н. Р., Соколов А. А. Композиционные шлакощелочные вяжущие в современном строительстве // Сб. материалов 5-й Республиканская научно- практической конференции молодых ученых и специалистов “Наука. Инновации. Бизнес”. –Казань. -2005. –с.148-149.

9. Соколов А. А., Хабибуллина Н. Р., Рахимов Р. З. Исследование влияния удельной поверхности и гранулометрического состава шлака на свойства шлакощелочных вяжущих // Сб. докладов Международной научно-практической Интернет-конференции “Строительное материаловедение” -Белгород, -2005. – с.216-219.

10. Рахимов Р. З., Хабибуллина Н. Р., Гатауллин Р.Ф.Соколов А. А., Рахимов М.М. Композиционные шлакощелочные вяжущие // Строительные материалы, 2005, №3, с.30-32.

11. Рахимов Р. З., Хабибуллина Н. Р., Рахимов М.М., Соколов А. А., Гатауллин Р.Ф. Бетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих // Строительные материалы, 2005, №8, с.16-20.

12. Рахимов Р. З., Хабибуллина Н. Р., Рахимов М.М., Соколов А. А., Гатауллин Р.Ф. Бетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих // II Всероссийская международная конференция по бетону и железобетону “Бетон и железобетон – пути развития” –Москва. -2005. с.380-384.

13. Соколов А.А., Хабибуллина Н. Р. Влияние удельной поверхности и гранулометрического состава гранулированного доменного шлака Орско-Халиловского металлургического комбината на свойства ШЩВ // Сб. науч. тр. асп. 57-й республиканской научно-технической конференции. –Казань. –КГАСА. -2005. –с.147-154.

Подписано к печати «14» 02.2006 г. Формат 60х84/16
Объем 1,2 п.л. Заказ № 125

Печать RISO
Тираж 100 экз.